

# СОДЕРЖАНИЕ И ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА И МЕДИ СРЕДИ ИХ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ В ВОДЕ НЕКОТОРЫХ ШАЦКИХ ОЗЕР

П. Н. Линник<sup>а</sup>, В. А. Жежеря<sup>а</sup>, Р.П. Линник<sup>б</sup>, Я. С. Иванечко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт гидробиологии НАН Украины, пр. Героев Сталинграда 12, Киев, 04210 Украина  
e-mail: peter-linnik@ukr.net

<sup>б</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская 64, Киев, 01033 Украина  
e-mail: linnik\_ros@univ.kiev.ua

Поступило в редакцию 28 мая 2012 г.

Обсуждены результаты исследований сосуществующих форм алюминия, железа и меди в воде озер Люцимир и Черное Большое, принадлежащих к большой группе Шацких озер. Показано, что железо мигрирует в большей степени в составе взвешенных веществ, тогда как медь – в растворенном состоянии. Среднегодовое содержание взвешенной формы алюминия составляет около 40%. Соотношение взвешенных и растворенных форм алюминия зависит не только от содержания взвеси в воде, но и от ее природы. Среди растворенных форм исследованных металлов преобладают анионные комплексы, доля которых в воде оз. Люцимир и оз. Черное Большое составляет в среднем 86 и 70% (Al), 73 и 59% (Cu), 60 и 47% (Fe). Это обусловлено доминированием гумусовых веществ в общей массе органических соединений обоих озер и их участием в связывании металлов в комплексы. При этом исследованные металлы конкурируют за активные центры в макромолекулах гумусовых веществ. Второй важной группой органических веществ, которые участвуют в комплексообразовании, являются углеводы. В составе нейтральных комплексов в наибольшем количестве обнаружено железо. Среди анионных комплексов металлов преобладают соединения с молекулярной массой, не превышающей 2.0 кДа.

*Ключевые слова:* алюминий, железо, медь, формы нахождения, комплексные соединения, гумусовые вещества, углеводы, белковоподобные вещества, озера Люцимир и Черное Большое.

## ВВЕДЕНИЕ

В Волынской области Украины на территории Шацкого природного национального парка, который был создан в 1983 г. с целью сохранения уникального озерного комплекса и редких растительных и животных видов, находится большая группа озер, включающая в себя 23 озера с общей площадью около 65 км<sup>2</sup> [1]. По своим морфометрическим характеристикам – это в основном небольшие озера. Площадь водного зеркала лишь пяти из них превышает 2 км<sup>2</sup>. Наибольшие среди Шацких озер – озера Свитязь и Пулемецкое.

Шацкие озера принадлежат к бассейну р. Западный Буг. Приходная часть их водного баланса состоит преимущественно с атмосферных осадков, поверхностного стока и подземных вод, а расходная зависит, главным образом, от интенсив-

ности испарения и стока [1]. Рассматриваемые озера характеризуются как слабопроточные водоемы. До недавнего времени они не испытывали заметного антропогенного влияния, поэтому их состояние считалось экологически благополучным. Однако широкомасштабное мелиоративное строительство, начатое еще в 60-х годах прошлого столетия, и интенсивное рекреационное использование озер в последнее время стали причиной заметного влияния на них хозяйственной деятельности человека, которое проявляется, прежде всего, в усилении их эвтрофирования [2, 3]. По сравнению с 80-ми годами прошлого столетия химический состав воды озерных систем подвергся заметным изменениям [2]. Так, минерализация воды в большинстве из них возросла в среднем в 1.2–1.4 раза, концентрация фосфат-ионов – в 5–11 раз, аммонийного азота – почти в 2 раза, железа –

1.5–4 раза. В то же время, концентрация кремния в воде Шацких озер снизилась в 4–6 раз, что связывают с активизацией развития диатомовых водорослей. Увеличение минерализации воды сопровождалось изменениями в соотношении компонентов солевого состава [2]. Произошли также изменения в соотношении важнейших биогенных элементов – азота и фосфора. Ухудшился газовый режим озер, что выражается, в частности, снижением концентрации растворенного в воде кислорода [2].

Если гидрохимический режим Шацких озер периодически исследовался, то содержание и формы нахождения металлов как одного из важных компонентов химического состава воды остались практически не изученными, за исключением единичных случаев [4]. Поэтому они стали предметом наших исследований, которые были проведены в 2011 г. и включали алюминий, железо и медь – элементы, характеризующиеся наиболее выраженной способностью к образованию комплексных соединений с растворенными органическими веществами (РОВ) поверхностных вод и отличающиеся некоторыми особенностями их распределения и миграции между абиотическими компонентами водных экосистем.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводились на двух озерах – Люцимир и Черное Большое. Пробы воды отбирались ежемесячно с февраля по октябрь 2011 г. с поверхностного слоя и доставлялись в лабораторию для проведения дальнейших исследований. Взвешенные вещества отделяли путем мембранной фильтрации с использованием мембранных фильтров "Synpro" (Чехия) с диаметром пор 0.4 мкм. Для этого 0.5 л природной воды пропускали через такие фильтры под давлением около 2 атм, которое создавалось с помощью установки УК 40-2М. Массу взвеси находили по разности между массой фильтра со взвешенными веществами, высушенного при комнатной температуре до постоянной массы, и массой самого фильтра.

Фильтрат природной воды последовательно пропускали через стеклянные колонки с целлюлозными ионитами ДЭАЭ (диэтиламиноэтилцеллюлоза) и КМ (карбоксиметилцеллюлоза) фирмы "Serva" для разделения РОВ по химической природе на три группы: кислотную, основную и

нейтральную в соответствии с методикой [5]. В первой из них доминируют гумусовые вещества (ГВ), во второй – белковоподобные вещества (БПВ) и в третьей – углеводы. Соединения металлов с этими группами РОВ делятся соответственно на анионные, катионные и нейтральные комплексы. На колонках с целлюлозными ионитами происходит не только разделение РОВ на отдельные группы, но и их концентрирование. Прежде всего, это касается кислотной и основной групп РОВ, степень концентрирования которых в нашем случае составляла 20–25 раз.

В полученных фракциях определяли содержание перечисленных групп РОВ, а также концентрацию алюминия, железа и меди. Таким путем исследовали распределение перечисленных металлов среди исследованных групп РОВ.

Для исследования молекулярно-массового распределения анионных комплексов металлов (главным образом с ГВ) применяли метод гель-хроматографии. Концентрат кислотной фракции объемом 6 мл пропускали через стеклянную колонку, заполненную гелем HW-50F (Япония) и предварительно откалиброванную с помощью веществ с известной молекулярной массой (М.м.) – полиэтиленгликолей (М.м. 1.0, 2.0, 15.0 и 20.0 кДа) и глюкозы (М.м. 0.18 кДа). В качестве элюента использовался 0.025 моль л<sup>-1</sup> фосфатный буферный раствор с рН 7.0. Получали 17 фракций по 15 мл каждая.

Содержание ГВ в кислотной фракции определяли спектрофотометрически. Спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра Unico UV 2800, а концентрацию ГВ находили по калибровочному графику, построенному в координатах "Оптическая плотность при 254 нм – концентрация ГВ (мг л<sup>-1</sup>)". Цветность воды как косвенный показатель содержания ГВ устанавливали по дихроматно-кобальтовой шкале [6].

Для определения содержания БПВ использовали метод Лоури–Фолина, углеводов – антроновый метод [7, 8].

Содержание металлов в составе взвешенных веществ находили после "мокрого сжигания" фильтра со взвесью в смеси концентрированных кислот H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> квалификации "х.ч.". Концентрацию алюминия и железа в фильтрах природной воды, в растворе после разложения взвеси и в отдельных



Рис. 1. Схема расположения озер Шацкого природного национального парка (Волинская область, Украина).

фракциях после ионообменного и гель-хроматографического разделения определяли с помощью методик фотометрического [8, 9], а меди – хемилюминесцентного анализа [10].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже отмечалось выше, исследованиями содержания и сезонной изменчивости РОВ, а также металлов были охвачены озера Люцимир и Черное Большое (рис. 1). Эти водоемы характеризуются следующими морфометрическими характеристиками: длина – соответственно 3.1 и 1.4 км, максимальная ширина – 1.9 (средняя 1.4 км) и 0.8 км (средняя 0.6 км), наибольшая глубина – 11.0 (средняя 4.4 м) и 5.0 м (средняя 3.0 м), площадь водного зеркала – 4.5 и 0.8 км<sup>2</sup>, объем воды – 19.8 и 2.4 млн. м<sup>3</sup>. Период водообмена для указанных озер составляет соответственно, 5.71 и 3.93 года [1]. Шацкие озера характеризуются невысокими показателями мутности воды. Как правило, содержание взвешенных

веществ не превышает 1–3 мг л<sup>-1</sup>, только на мелководных участках большинства из них и при условии интенсивного ветрового перемешивания оно может увеличиваться в 3–3.5 раза. Прозрачность воды озер Люцимир и Черное Большое составляет соответственно 0.9 и 0.4 м, а мощность фотического слоя – почти 2.1 и 1.1 м.

Оба озера подвержены влиянию пгт. Шацк, поскольку находятся вблизи него, и принадлежат к эвтрофным водоемам по ряду трофосапробиологических показателей [3].

Анализ литературных данных показал, что микроэлементный состав озер Шацкой группы остается практически не изученным. Имеются лишь единичные сведения о концентрации некоторых металлов в воде указанных водоемов. Это касается оз. Свитязь, для которого приведены граничные и средние величины содержания в воде железа, марганца, меди, цинка и хрома за

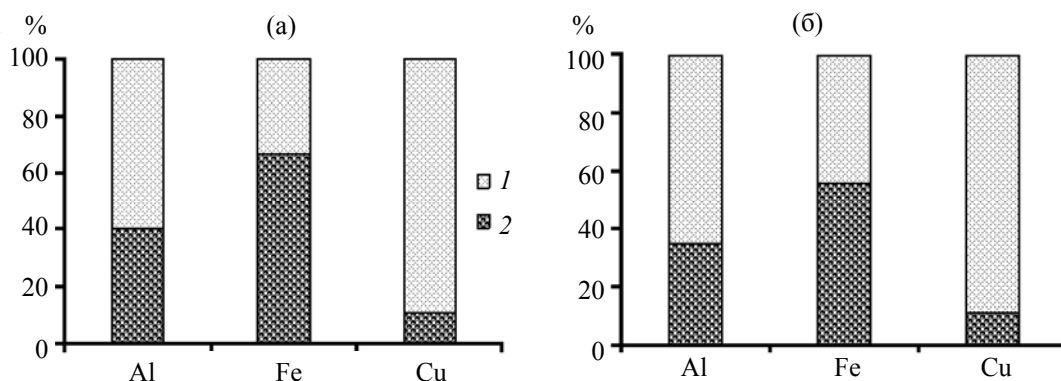


Рис. 2. Соотношение растворенной (1) и взвешенной (2) форм металлов в воде озер Люцимир (а) и Черное Большое (б) по среднегодовым данным.

многолетний период [4]. Результаты исследования содержания биогенных элементов, в том числе и железа, в ряде озер Шацкого природного национального парка рассмотрены в работе [2].

Ниже приведены полученные нами данные о концентрации алюминия, железа и меди, а также их взвешенной и растворенной форм в воде озер Люцимир и Черное Большое (см. таблицу). Содержание исследованных металлов находится в широком интервале величин, что обусловлено, прежде всего, его сезонной изменчивостью. Хотя о четкой ее выраженности вряд ли можно утверждать однозначно. В наибольших концентрациях обнаружено железо, затем идут алюминий и медь. Обращает на себя внимание тот факт, что содержание Al(III) в воде озер оказалось достаточно низким (21.9–88.0 и 12.5–90.9 мкг л<sup>-1</sup>, соответственно в оз. Люцимир и оз. Черное Большое) по сравнению с другими водными объектами, ранее нами исследованными [11, 12]. Для железа характерно некоторое снижение его концентрации весной и повышение летом, причем эта тенденция проявляется в большей степени для оз. Черное Большое. Необходимо отметить и несколько повышенное содержание Cu(II) в воде обоих озер (15.2–30.5 и 8.1–28.7 мкг л<sup>-1</sup> соответственно в оз. Люцимир и оз. Черное Большое). Такие концентрации металлов обусловлены, по всей видимости, особенностями региона, то есть можно полагать, что они составляют определенный природный фон. Заметное влияние антропогенного фактора вряд ли имеет здесь место.

### 1. Распределение металлов между взвешенной и растворенной формами

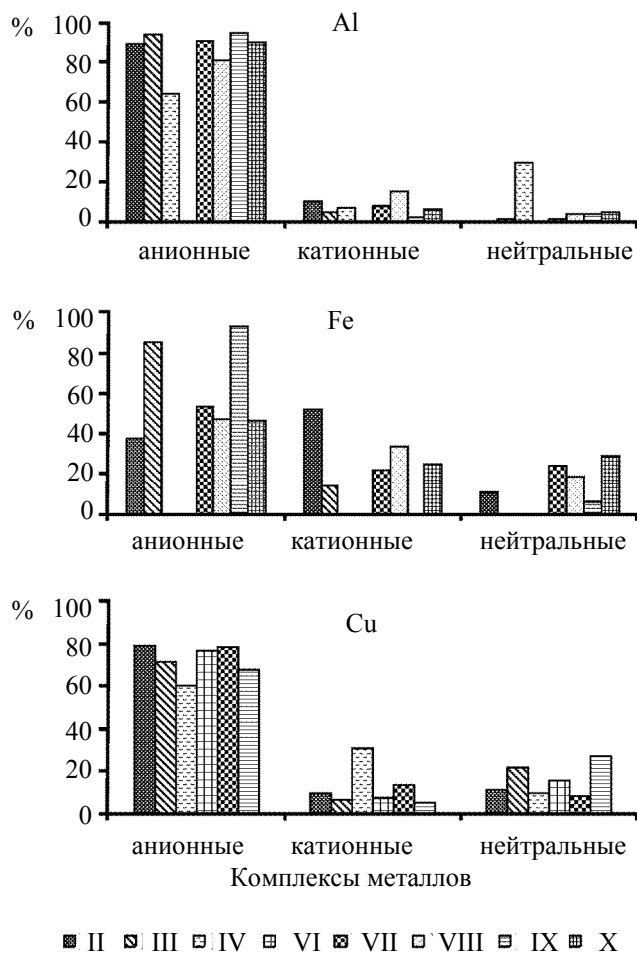
Результаты исследования соотношения взвешенной и растворенной форм металлов свидетельствуют о некоторой сезонной его изменчивости (см. таблицу). Доминирование взвешенной формы Al(III) наблюдается в осенний период, а Fe(III) – летом. В то же время Cu(II) находилась, главным образом в растворенном состоянии. Более четкое представление о распределении исследованных металлов между взвешенной и растворенной формами можно получить исходя из данных, представленных на рис. 2. Можно убедиться, что преобладание в составе взвешенных веществ (56–67% общего его содержания в воде) характерно только для железа.

Полученные данные подтверждают в значительной степени факт о преимущественной миграции железа в поверхностных водах во взвешенном состоянии.

Доля взвешенного алюминия составляла в среднем около 40 и 34% соответственно в воде оз. Люцимир и оз. Черное Большое. Известно, что этот металл также мигрирует в поверхностных водах главным образом в составе взвешенных частиц. Особенно это проявляется в речных водах, где доля его взвешенной формы достигает 97–99% [13, 14]. Однако она может существенно снижаться в тех речных водах, для которых характерны повышенные концентрации ГВ, способных активно связывать Al(III) в комплексные соединения.

Цветность воды, содержание взвешенных веществ, металлов и их взвешенной и растворенной форм в воде озер Люцимир и Черное Большое, 2011 г.

Дата отбора проб воды	Цветность воды, °СГ-Со-шкалы	Взвешенные вещества, мг л <sup>-1</sup>	Al <sub>общ</sub> , мкг л <sup>-1</sup>		Al <sub>раств</sub>		Fe <sub>общ</sub> , мкг л <sup>-1</sup>		Fe <sub>бвз</sub>		Fe <sub>раств</sub>		Cu <sub>общ</sub> , мкг л <sup>-1</sup>		Cu <sub>бвз</sub>		Cu <sub>раств</sub>	
			мкг л <sup>-1</sup>	%	мкг л <sup>-1</sup>	%	мкг л <sup>-1</sup>	%	мкг л <sup>-1</sup>	%	мкг л <sup>-1</sup>	%	мкг л <sup>-1</sup>	%	мкг л <sup>-1</sup>	%	мкг л <sup>-1</sup>	%
<i>Озеро Люцимир</i>																		
16.02	79.2	–	56.2	7.8	13.9	48.4	86.1	408.6	195.6	47.9	213.0	52.1	30.5	3.0	9.8	27.5	90.2	
10.03	99.7	–	–	–	–	36.6	–	–	–	–	90.2	–	20.3	2.8	13.8	17.5	86.2	
12.04	25.0	10.8	88.0	36.8	41.8	51.2	58.2	499.0	404.0	81.0	95.0	19.0	17.1	1.3	7.6	15.8	92.4	
02.06	19.4	3.1	–	–	–	17.8	–	–	–	–	238.5	–	20.3	1.4	6.9	18.9	93.1	
06.07	22.2	16.3	58.6	12.3	21.0	46.3	79.0	668.0	565.0	84.6	103.0	15.4	18.1	1.8	9.9	16.3	90.1	
08.08	23.1	4.4	27.8	4.8	17.3	23.0	82.7	698.0	544.0	77.9	154.0	22.1	16.4	2.3	14.0	14.1	86.0	
21.09	39.0	6.3	21.9	11.9	54.3	10.0	45.7	486.0	248.0	51.0	238.0	49.0	22.0	1.4	6.4	20.6	93.6	
20.10	26.0	3.8	36.0	33.8	93.9	2.2	6.1	719.0	406.0	56.5	313.0	43.5	15.2	2.8	18.4	12.4	81.6	
<i>Озеро Черное Большое</i>																		
16.02	19.4	–	–	–	–	13.8	–	–	–	–	16.0	–	–	–	–	24.2	–	
10.03	23.5	–	–	–	–	56.7	–	–	–	–	16.8	–	20.9	2.4	11.5	18.5	88.5	
12.04	18.5	2.4	85.5	23.2	27.1	62.3	72.9	189.8	61.8	32.6	128.0	67.4	28.3	2.8	9.9	25.5	90.1	
02.06	16.6	8.6	90.9	38.9	42.8	52.0	57.2	176.7	128.8	72.9	47.9	27.1	15.3	1.7	11.1	13.6	88.9	
06.07	21.3	10.0	72.3	13.7	18.9	58.6	81.1	666.0	517.0	77.6	149.0	22.4	9.4	1.3	13.8	8.1	86.2	
08.08	17.5	8.6	20.5	8.5	41.5	12.0	58.5	549.0	151.0	27.5	398.0	72.5	15.7	1.2	7.6	14.5	92.4	
21.09	24.1	10.2	12.5	6.5	52.0	6.0	48.0	388.5	150.5	38.7	238.0	61.3	29.3	0.6	2.0	28.7	98.0	
20.10	17.5	2.2	29.2	6.4	21.9	22.8	78.1	203.7	170.4	83.7	33.3	16.3	17.9	3.5	19.6	14.4	80.4	



**Рис. 3.** Распределение металлов среди комплексных соединений с РОВ различной химической природы в воде оз. Люцимир, 2011 г. Здесь и на рис. 3, 6 и 7 римскими цифрами обозначены месяцы отбора проб воды.

Подобное нами было обнаружено в реках Припятского бассейна, которые отличаются высоким содержанием ГВ [11]. В озерных системах Шацкой группы ГВ также являются преобладающей составляющей РОВ и содержатся в довольно высоких концентрациях, о чем речь пойдет ниже. Это является одной из причин нахождения алюминия в воде в растворенном виде. Сравнительно низкое содержание взвешенных веществ в воде исследованных озер (см. таблицу) также не способствовало преобладанию Al(III) в составе взвешенных веществ. К тому же их природа (происхождение) оказывает существенное влияние на соотношение взвешенной и растворенной форм алюминия [15, 16]. В случае доминирования минеральной составляющей взвеси большая часть Al(III) находится в ее составе, так как алюминий является неотъемлемым компонентом многих

глинистых минералов. Преобладание растворенной формы Cu(II) является отличительной чертой ее поведения и миграции в поверхностных природных водах. Даже в речных водах с высоким содержанием взвешенных веществ, к которым относится, например, р. Дунай, медь мигрирует большей частью в растворенном состоянии [17]. Это объясняется связыванием ее в комплексы с РОВ поверхностных вод, которое, по всей видимости, препятствует адсорбции взвешенными частицами. Хотя железо также образует комплексные соединения с органическими лигандами природных вод, благодаря чему находится в растворенном состоянии в концентрациях, существенно превышающих его содержание в соответствии с термодинамическими расчетами. Тем не менее, взвешенная форма этого металла часто преобладает над растворенной.

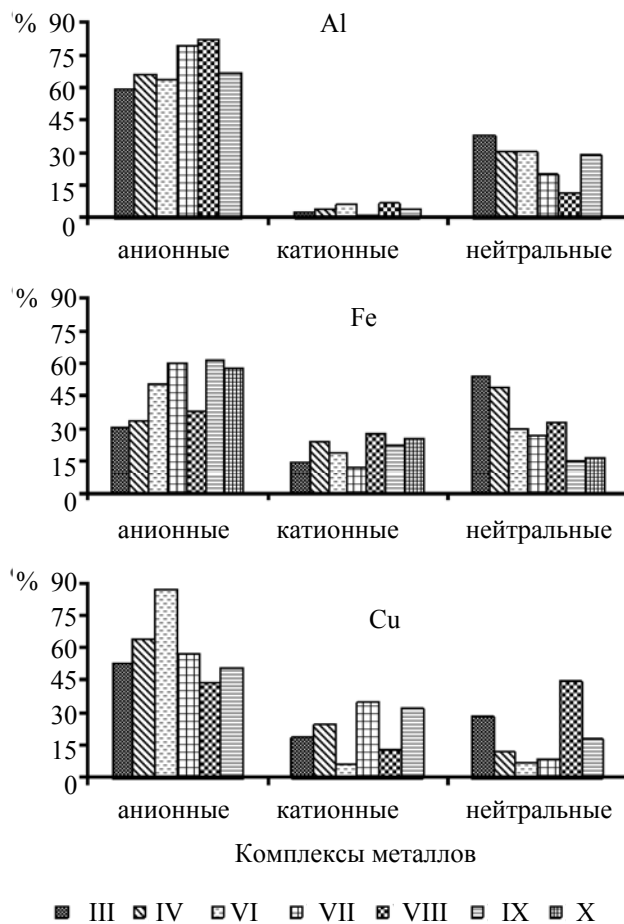


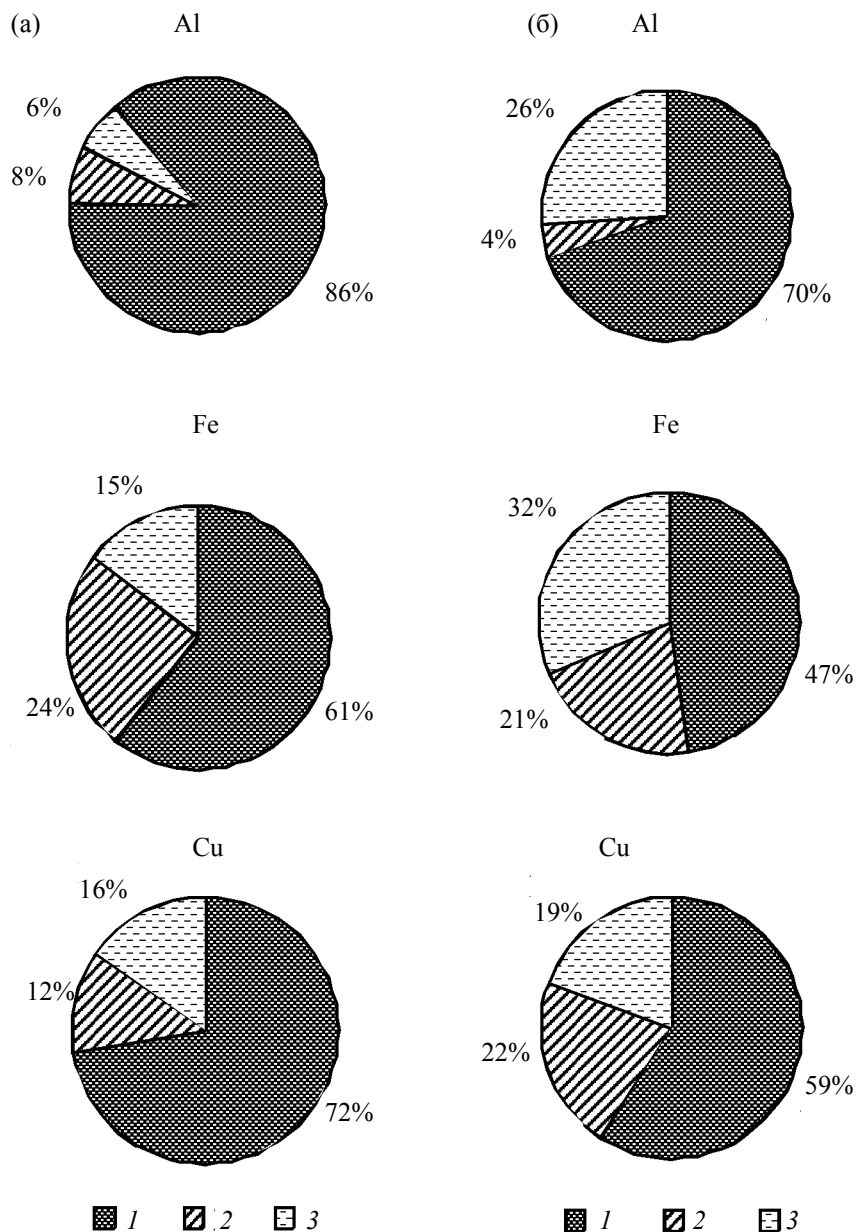
Рис. 4. Распределение металлов среди комплексных соединений с РОВ различной химической природы в воде оз. Черное Большое, 2011 г.

## 2. Роль растворенных органических веществ в миграции металлов

РОВ поверхностных природных вод играют чрезвычайно важную роль в судьбе, поведении и миграции металлов, так как образуют с ними комплексные соединения различной устойчивости, способствуя тем самым их нахождению в растворенном состоянии, а также детоксикации [18–23]. К наиболее прочным комплексам относятся соединения металлов с ГВ. Очень часто они являются доминирующими в поверхностных водах, поскольку и сами ГВ, как уже было отмечено, преобладают в составе РОВ [24–27].

Ниже приведены результаты изучения распределения исследованных нами металлов среди комплексных соединений с различными группами РОВ в воде оз. Люцимир и оз. Черное Большое

(рис. 3 и 4). Как и следовало ожидать, перво-степенную роль в связывании металлов в комплексы играют ГВ. В воде оз. Люцимир с ними связано 63.9–94.4, 37.5–93.3 и 60.4–78.5% растворенных алюминия, железа и меди, а в воде оз. Черное Большое доля аналогичных комплексов указанных металлов оказалась несколько ниже и составляла 59.3–82.1, 31.0–61.4 и 43.4–87.0%. О преобладании анионных комплексов металлов (соединений с ГВ) в воде озер свидетельствуют также среднегодовые данные об их относительном содержании в составе отдельных групп РОВ (рис. 5). Вместе с тем необходимо отметить, что в воде оз. Люцимир доля комплексных соединений металлов с ГВ выше, чем в воде оз. Черное Большое. По всей видимости, это обусловлено и более высоким содержанием самих ГВ в воде оз. Люцимир (рис. 6).



**Рис. 5.** Соотношение различных по химической природе комплексных соединений металлов в воде озер Люцимир (а) и Черное (б) с учетом среднегодовых величин относительного их содержания в каждой из групп РОВ: (1, 2, 3) соответственно анионные, катионные и нейтральные комплексы металлов.

При этом можно полагать, что комплексные соединения алюминия и меди с ГВ более прочны, чем аналогичные комплексы железа. Последнее вытекает из тех соображений, что доля анионных комплексов Fe(III) ниже, чем таких же комплексов Al(III) и Cu(II). По всей видимости, происходит конкуренция между ионами исследованных металлов за связывающие (комплексообразующие)

центры в макромолекулах ГВ. Важно также отметить, что в поверхностных водных объектах с повышенным содержанием ГВ железо мигрирует преимущественно в составе комплексных соединений с этими природными органическими кислотами, причем содержание его растворенной формы существенно повышается с увеличением цветности воды – опосредованного показателя концентрации ГВ [28].



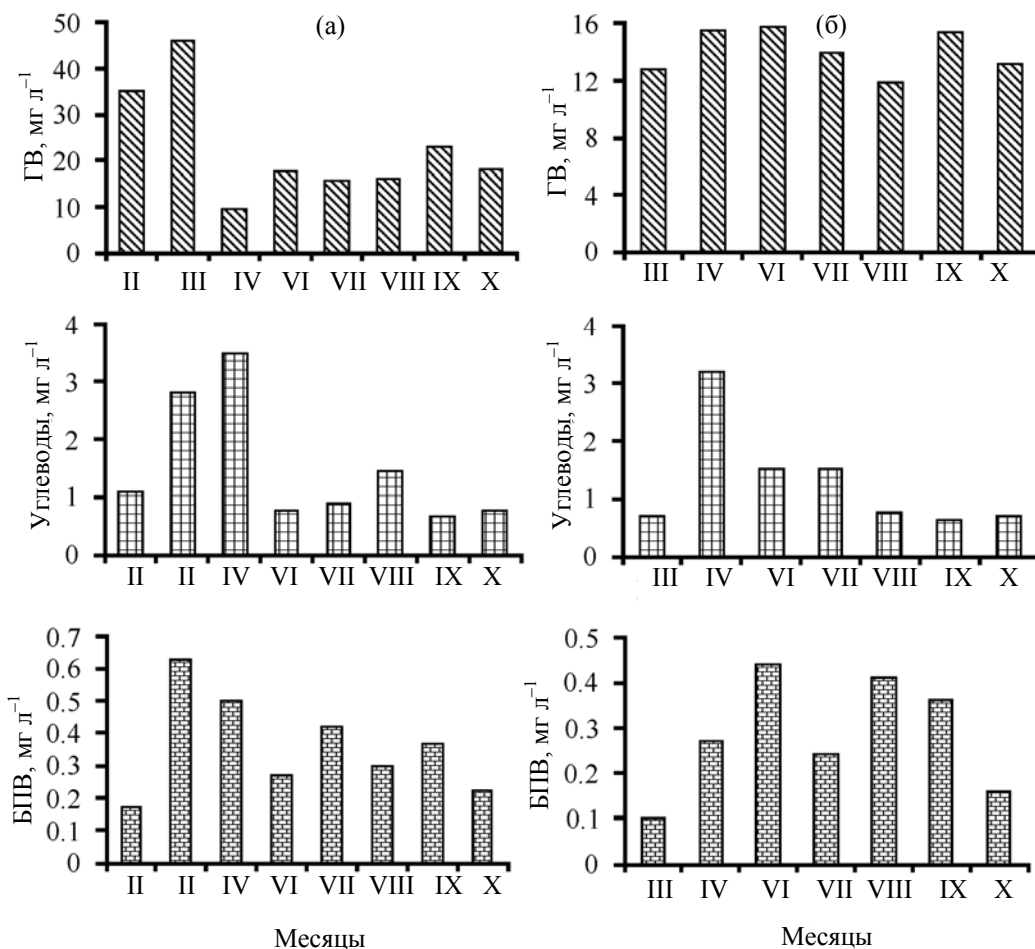


Рис. 6. Содержание отдельных групп РОВ в воде озер Люцимир (а) и Черное Большое (б), 2011 г.

Некоторая часть металлов была обнаружена также в составе катионных и нейтральных комплексов. Поэтому есть основание утверждать, что БПВ и углеводы также участвуют в комплексообразовании. Однако величины концентрации этих групп органических соединений в воде озер определяются в значительной степени интенсивностью развития биотической компоненты и они несравнимо ниже, чем содержание ГВ (рис. 6). Расчет среднегодовых величин относительного содержания отдельных групп органических соединений в общей сумме РОВ показал, что доля ГВ составляет в воде оз. Люцимир около 84%, а в оз. Черное Большое – 78% (рис. 7). К тому же, и белковые соединения, и углеводы относятся к нестойким органическим веществам, так как подвергаются бактериальной деструкции. С учетом изложенного можно полагать, что образующиеся с этими веществами комплексы металлов обладают меньшей устойчивостью, чем соответствующие

соединения с ГВ. Нахождение металлов в составе углеводов и БПВ характерно в большей степени для железа и меди (рис. 3–5), причем в воде оз. Черное Большое доля этих комплексов заметно выше на фоне снижения относительного содержания анионных комплексов (рис. 5).

### 3. Молекулярно-массовое распределение анионных комплексов металлов

Поскольку комплексные соединения металлов с РОВ кислотной группы преобладают в воде исследованных озер, это стало причиной проведения гель-хроматографических исследований этой группы комплексов. Полученные результаты свидетельствуют о широком интервале величин молекулярной массы анионных комплексных соединений (рис. 8–10). В то же время очевидно, что преобладает связывание с ГВ, обладающими меньшими значениями молекулярной массы. Более наглядно это прослеживается на рис. 10, где представлены

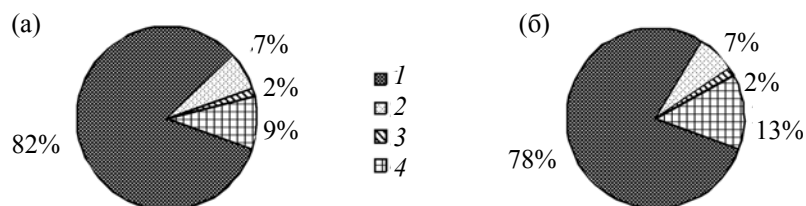


Рис. 7. Среднегодовые величины относительного содержания различных групп РОВ (в % к  $C_{орг}$ ) в воде озер Люцимир и Черное Большое: (1) ГВ, (2) углеводы, (3) БПВ, (4) другие органические соединения.

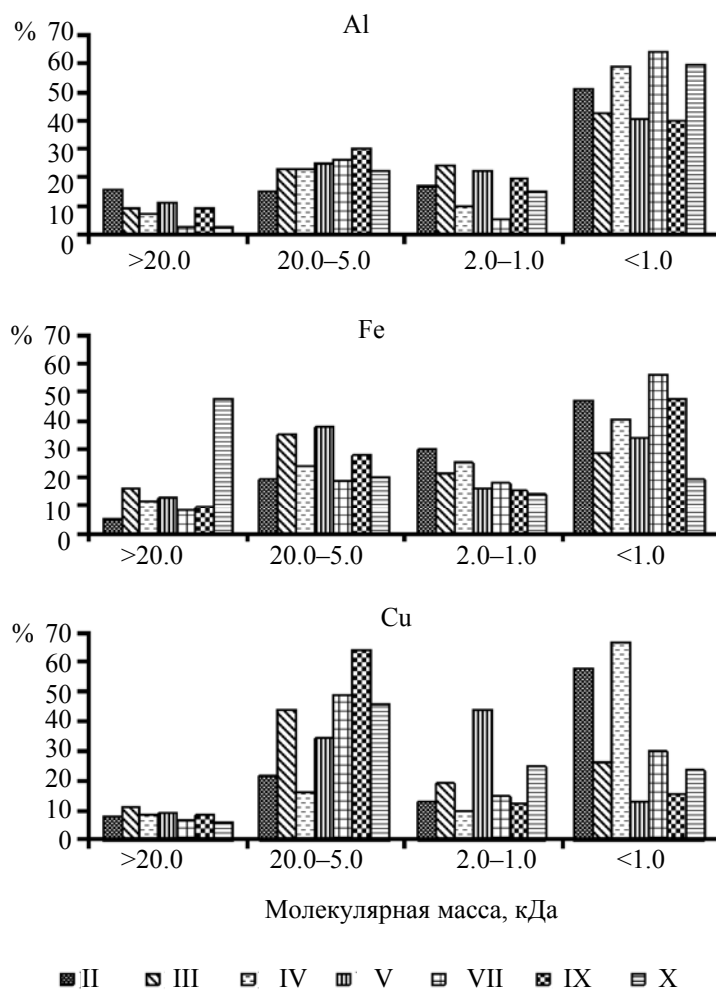


Рис. 8. Молекулярно-массовое распределение комплексных соединений металлов с РОВ кислотной группы в воде оз. Люцимир.

обобщающие данные. По-видимому, гумусовые кислоты с меньшей молекулярной массой характеризуются более выраженной связывающей способностью по отношению к ионам металлов.

К настоящему времени не существует единого мнения о комплексообразующей способности

различных по молекулярной массе фракций ГВ. В составе последних, как известно, преобладают фульвокислоты (ФК), относительное содержание которых достигает не менее 90% в общей сумме. Как известно, ФК характеризуются меньшими величинами молекулярной массы, хотя и в их составе имеются высокомолекулярные соединения

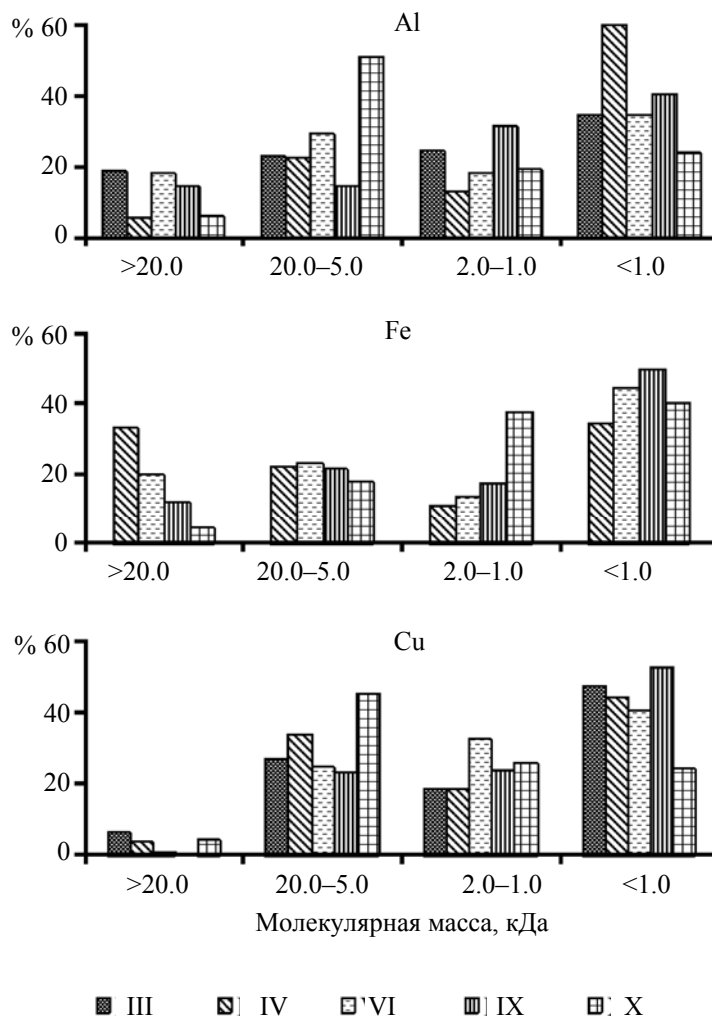


Рис. 9. Молекулярно-массовое распределение комплексных соединений металлов с РОВ кислотной группы в воде оз. Черное.

[29, 30]. Результаты наших исследований показали, что среди ГВ Шацких озер доминируют соединения с молекулярной массой более 5.0 кДа. В воде оз. Люцимир их относительное содержание достигает в среднем около 54%, а в воде оз. Черное Большое – примерно 60%. Тем не менее, более активное связывание ионов металлов в комплексы происходит за счет ГВ с молекулярной массой, не превышающей 2.0 кДа (рис. 10), хотя в общем балансе их меньше.

Можно полагать, что связывание ионов металлов в комплексы происходит преимущественно с участием ФК, так как концентрация гуминовых кислот (ГК), как правило, незначительна. По результатам ранее проведенных нами исследований относительное содержание ГК

в водных объектах Украины не превышает 5–10% общего содержания ГВ [11, 12]. Доминирование же анионных комплексов с меньшей величиной молекулярной массы свидетельствует в пользу того, что низкомолекулярные фракции ГВ (2.0–1.0 и <1.0 кДа) обладают большей связывающей способностью, чем высокомолекулярные. Для меди установлено также, что и высокомолекулярная фракция ГВ (20.0–5.0 кДа) активно связывает ее в комплексы. Особенно это проявляется в воде оз. Люцимир (рис. 6).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показали, что распределение металлов между формами их нахождения в воде Шацких озер

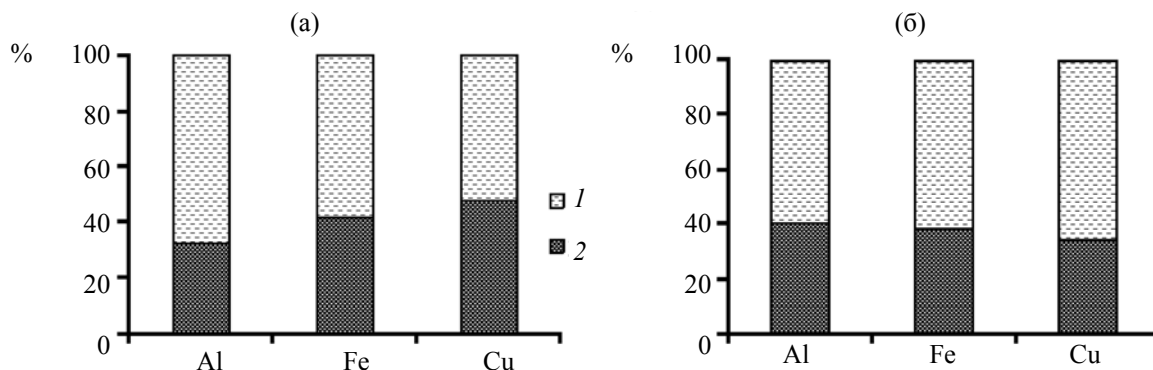


Рис. 10. Соотношение различных по молекулярной массе анионных комплексов металлов в воде озер Люцимир (а) и Черное Большое (б). (1, 2) комплексы металлов с молекулярной массой соответственно  $\leq 2.0$  и  $> 5.0$  кДа.

зависит в значительной степени от содержания взвешенных веществ и их природы, а также от концентрации и компонентного состава РОВ. Низкая мутность озерных вод и наличие в их составе ГВ стали одной из основных причин преобладающего нахождения металлов в растворенном состоянии. Это касается, прежде всего, меди и алюминия. Доминирование растворенной формы Cu(II) является отличительной чертой ее поведения в поверхностных природных водах. Al(III), в отличие от многих других металлов, мигрирует в поверхностных водах преимущественно в составе взвешенных частиц, так как входит в состав многих глинистых минералов. Речными водами он переносится главным образом во взвешенном состоянии. Однако доля его растворенной формы существенно увеличивается в водных объектах с повышенным содержанием ГВ. В озерных системах Шацкой группы значительная часть алюминия находилась в растворенном состоянии, поскольку содержание взвешенных веществ в воде было низким, а концентрация ГВ оказалась сравнительно высокой и достаточной для связывания этого металла в комплексы. Содержание Al(III) во взвеси зависит от характера ее происхождения. В озерных системах с интенсивным развитием фитопланктона доля взвешенного алюминия, как правило, низкая, несмотря на высокое содержание взвеси, поскольку она в большей степени органического характера и состоит в основном из биомассы водорослей. В случае исследованных озер говорить об интенсивном развитии фитопланктона не приходится. В то же время, большая часть железа находилась в составе взвешенных веществ, что также отличает поведение и миграцию этого

металла в поверхностных водах от многих других металлов, в том числе алюминия и меди.

Растворенная форма исследованных металлов представлена в основном комплексными соединениями с РОВ различной химической природы. Это связано с тем, что Al(III), Fe(III) и Cu(II) образуют достаточно прочные комплексы с органическими лигандами поверхностных вод. В воде озер преобладали анионные комплексы, то есть соединения металлов с ГВ, которые сами доминируют среди других групп РОВ. Полученные данные позволяют утверждать о конкуренции между исследованными металлами за центры связывания в макромолекулах ГВ. Анионные комплексы в наибольшей степени характерны для Al(III) и Cu(II). Доля Fe(III) в их составе оказалась несколько ниже, хотя известно, что ионы этого металла активно связываются ГВ в комплексы. Определенную роль в комплексообразовании играют также углеводы и БПВ. Однако с ними связана намного меньшая часть металлов. По всей видимости, это обусловлено более низкими концентрациями этих групп органических веществ в поверхностных водах. Их содержание в воде всецело зависит от интенсивности развития биотической компоненты. Кроме того, эти вещества легкоусвояемые гидробионтами, малоустойчивы и подвергаются биодеградации. В силу этих причин комплексы металлов с ними характеризуются, по-видимому, меньшей устойчивостью, чем соединения, образующиеся в процессе комплексообразования с ГВ.

Среди анионных комплексов исследованных металлов преобладали соединения с молекулярной массой, не превышающей 2.0 кДа, что свидетельствует о различной связывающей способности

отдельных фракций ГВ. В воде Шацких озер преобладала фракция ГВ с молекулярной массой > 5.0 кДа (54 и 60% соответственно в оз. Люцимир и оз. Черное Большое). Тем не менее, низкомолекулярные фракции, в особенности с молекулярной массой < 1.0 кДа, связывают ионы металлов в большей степени, чем высокомолекулярные. В отдельные сезоны года последние проявляли более высокую комплексообразующую способность, чем фракции с меньшей молекулярной массой, что больше всего удалось проследить на примере Al(III) и Cu(II). Так как в составе ГВ поверхностных природных вод содержатся главным образом ФК, это позволяет утверждать об их первостепенной роли в комплексообразовании.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют утверждать, что преимущественное нахождение металлов в связанном состоянии (в составе взвешенных веществ или комплексных соединений с РОВ) в воде Шацких озер, как, впрочем, и других водных объектов, следует оценивать как положительное явление, поскольку в таких условиях снижается их химическая и биологическая активность, а с ней – токсичность для живых организмов. В нашем случае это важно для Al(III) и Cu(II) как элементов с выраженными токсическими свойствами. Результаты многолетних исследований показывают, что наличие свободных (гидратированных) ионов исследованных металлов как наиболее токсичной их формы в ощутимых концентрациях в поверхностных водоемах с развитыми процессами адсорбции и комплексообразования маловероятно. Содержание свободных ионов Al(III) и Fe(III) настолько низко, что не определяется даже высокочувствительными методами. Доля свободных ионов Cu(II) также невысока (чаще всего не более 10–15%). В условиях Шацких озерных систем наличие в воде ГВ обеспечивает связывание ионов металлов в комплексы, что может рассматриваться как важный фактор их детоксикации. К тому же, содержание ГВ в водной фазе существенно выше концентраций металлов. Поэтому можно полагать, что водная среда озер обладает определенной потенциальной способностью к связыванию металлов в комплексные соединения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тимченко, В.М., Ярошевич, А.Е., Виденина, Ю.Л., Безродная, С.М., *Гидробиол. журн.*, 1994, Т. 30 (4), С. 59.

2. Морозова, А.А., *Гидробиол. журн.*, 2006, Т. 42 (4), С. 111.
3. Окснюк, О.П., Якушин, В.М., Тимченко, В.М., *Гидробиол. журн.*, 1997, Т. 33 (1), С. 24.
4. Осадчий, В.І., Набиванець, Б.Й., Осадча, Н.М., Набиванець, Ю.Б., *Гідрохімічний довідник: Поверхневі води України. Гідрохімічні розрахунки. Методи аналізу*, Київ: Ніка-Центр, 2008, 656 с.
5. Сироткина, И.С., Варшал, Г.М., Лурье, Ю.Ю., Степанова, Н.П., *Журн. аналит. химии*, 1974, Т. 29 (8), С. 1626.
6. Набиванець, Б.Й., Осадчий, В.І., Осадча, Н.М., Набиванець, Ю.Б., *Аналітична хімія поверхневих вод*, Київ: Наук. думка, 2007, 456 с.
7. Дебейко, Е.В., Рябов, А.К., Набиванец, Б.И., *Гидробиол. журн.*, 1973, Т. 9 (6), С. 109.
8. *Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши*, Под ред. А.Д. Семенова, Л.: Гидрометеиздат, 1977, 542 с.
9. Савранский, Л.И., Наджафова, О.Ю., *Журн. аналит. химии*, 1992, Т. 47 (9), С. 1613.
10. Набиванец, Б.И., Линник, П.Н., Калабина, Л.В., *Кинетические методы анализа природных вод*, Киев: Наук. думка, 1981, 140 с.
11. Линник, П.Н., Жежеря, В.А., Зубенко, И.Б., *Гидробиол. журн.*, 2011, Т. 47 (6), С. 90.
12. Линник П.Н., Жежеря В.А., Линник Р.П., *Экологическая химия*, 2010, Т. 19 (4), С. 213.
13. Волков, И.И., *Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд*, М.: Наука, 1975, С. 85.
14. Гордеев, В.В., *Речной сток в океан и черты его геохимии*, М.: Наука, 1983, 160 с.
15. Линник, П.Н., Жежеря, В.А., *Гидробиол. журн.*, 2009, Т. 45 (6), С. 92.
16. Жежеря, В.А., Линник, П.М., *Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія: Період. наук. збірник*, 2011, Т. 1(22), С. 119.
17. Линник, П.Н., Васильчук, Т.А., Линник, Р.П., Игнатенко, И.И., *Методы и объекты химического анализа*, 2007, Т. 2 (2), С. 130.
18. Линник, П.Н., Набиванец, Б.И., *Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах*, Л.: Гидрометеиздат, 1986, 270 с.
19. Мур, Дж.В., Рамамурти, С., *Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния*, М.: Мир, 1987, 288 с.

20. Моисеенко, Т.И., Кудрявцева, Л.П., Гашкина, Н.А., *Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология*, М.: Наука, 2006, 261 с.
21. Förstner, U., Wittman, G.T.V., *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1983, 486 p.
22. Linnik, P.N., Vasilchuk, T.A., *Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From Theory to Practice*, Perminova, I.V., Hatfield, K., Hertkorn, N., Eds., NATO Science Series. IV: Earth and Environmental Series, Dordrecht: Springer, 2005, Vol. 52, P. 135.
23. Linnik, P.N., *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, Vol. 376, P. 405.
24. *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water* Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., and MacCarthy, P., Eds., New York: John Wiley and Sons, Inc., 1985, 692 p.
25. *Aquatic Ecosystems: Interactivity of Dissolved Organic Matter*, Stuart, E.G. Findlay, Robert, L. Sinsabaugh, Eds., San Diego: Academic Press, 2003, 512 p.
26. Tipping, E., *Cation Binding by Humic Substances*, Cambridge: Cambridge University Press, 2004, 434 p.
27. Malcolm, R.K., *Organic Substances in Soil and Water: Natural Constituents and Their Influence on Contaminant Behavior*, Beck, A.J., Jones, K.C., Hayes, M.H.B., and Mingelgrin, U., Eds., Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1993, P. 19.
28. Линник, П.Н., *Химия и технология воды*, 2003, Т. 25 (4), С. 384.
29. Перминова, И.В., *Автореф. дисс. докт. хим. наук*, М., 2000, 50 с.
30. Линник, П.Н., Васильчук, Т.А., Линник, Р.П., *Гидробиол. журн.*, 2004, Т. 40 (1), С. 81.

## Content and Peculiarities of Aluminium, Iron, and Copper Distribution Among Their Coexisting Forms in Water of Some Shatskiye Lakes

P. N. Linnik<sup>a</sup>, V. A. Zhezherya<sup>a</sup>, R. P. Linnik<sup>b</sup>, and Ya. S. Ivanechko<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Institute of Hydrobiology, National Academy of Sciences of Ukraine, pr. Geroev Stalingrada 12, Kiev, 04210 Ukraine*

<sup>b</sup> *Taras Shevchenko Kiev National University, Vladimirskaya ul. 64, Kiev, 01033 Ukraine*

**Abstract**—The results of investigations of aluminium, iron and copper coexisting forms in water of the Lyutsymyr and the Chornoye Bolshoye lakes, belonging to large group of Shatskiye lakes systems are discussed. It is shown that iron migrates in the great degree in composition of suspended matter while copper migrates in dissolved state. Correlation of aluminium suspended and dissolved forms depends from suspended matter content and its nature. Annual average content of aluminium suspended form is about 40%. Among dissolved forms of studied metals anionic complexes are dominated. Their share in water of the Lyutsymyr and the Chornoye Bolshoye lakes make up in average 86 and 70% (Al), 73 and 59% (Cu), 60 and 47% (Fe), respectively. This conditioned by dominating of humic substances in total content of organic compounds in water of these lakes and their participation in the binding of metals in complexes. Investigated metals compete for active centres in the humic substances macromolecules. Carbohydrates are the second important group among organic substances which participate in the complexation. In composition of neutral complexes iron is in most quantity. Among anionic complexes of metals the compounds with molecular weight  $\leq 2.0$  kDa are dominated.

**Key words:** aluminium, iron, copper, speciation, complex compounds, humic substances, carbohydrates, protein-like substances, Lyutsymyr lake, Chornoye Bolshoye lake.